



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :

A61K 7/13

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 97/35554

(43) Date de publication internationale:

2 octobre 1997 (02.10.97)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00517

(22) Date de dépôt international: 24 mars 1997 (24.03.97)

(30) Données relatives à la priorité:

96/03627

22 mars 1996 (22.03.96)

FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL  
[FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): VIDAL, Laurent  
[FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). MALIE,  
Gérard [FR/FR]; 47, avenue Clémenceau, F-77100 Meaux  
(FR).

(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal/D.P.I., 90, rue  
du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).

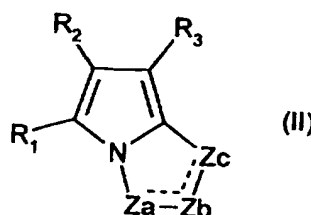
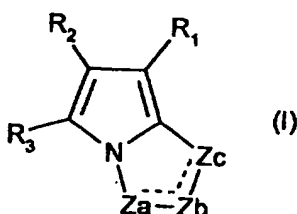
(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ,  
EE, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT,  
LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK,  
TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE,  
LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE),  
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.  
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si de telles modifications sont  
reçues.

(54) Title: KERATIN FIBRE DYE COMPOSITIONS CONTAINING PYRROLO-AZOLE COMPOUNDS, USE THEREOF AS COUPLERS, AND DYEING METHOD

(54) Titre: COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES PYRROLO-AZOLES; UTILISATION COMME COUPLEURS; PROCEDE DE TEINTURE



(57) Abstract

A composition for dyeing keratin fibres, particularly human hair, consisting of a medium suitable for use in dyeing and containing, as the coupler, at least one compound of formula (I) or (II), wherein R<sub>1</sub> is particularly hydrogen, halogen, aryloxy, alkoxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, heteroarylthio, heteroaryloxy, etc., each of R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub>, which are the same or different, is particularly hydrogen, halogen, alkyl, aryl, alkylthio, arylthio, benzylthio, etc., each of Z<sub>a</sub>, Z<sub>b</sub> and Z<sub>c</sub>, which are the same or different, is a nitrogen atom or a carbon atom with a radical R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> or R<sub>7</sub>, each of R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, which are the same or different, is particularly hydrogen, alkyl, aryl, a heterocyclic ring, halogen, etc., and R<sub>5</sub> is particularly hydrogen, halogen, acyl, acyloxy, carbamoyl, etc., as well as at least one oxidation base, is disclosed.

(57) Abrégé

La présente invention concerne une composition pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant dans un milieu approprié pour la teinture: à titre de coupleur au moins un composé répondant à l'une des formules (I) ou (II) où R<sub>1</sub> désigne notamment hydrogène, halogène, aryloxy, alkoxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, hétéroarylthio, hétéroaryloxy, ...; R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, indépendants, désignent notamment hydrogène, halogène, alkyle, aryle, alkylthio, arylthio, benzylthio, ...; Z<sub>a</sub>, Z<sub>b</sub> et Z<sub>c</sub>, indépendants désignent un atome d'azote ou un atome de carbone porteur d'un radical R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> ou R<sub>7</sub>; R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> identiques ou différents, désignent notamment hydrogène, alkyle, aryle, un hétérocycle, un halogène, ...; R<sub>5</sub> désigne notamment hydrogène, halogène, acyle, acyloxy, carbamoyle, ...; et au moins une base d'oxydation.

# UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT  
DES PYRROLO-AZOLES ; UTILISATION COMME COUPLEURS ;  
PROCEDE DE TEINTURE**

- 5 L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques en particulier des cheveux humains, contenant au moins un composé pyrrolo-azole comme coupleur et au moins une base d'oxydation.

- Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
10 humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou para-aminophénols, des composés hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou  
15 base d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

- On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de  
20 coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

- La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
25 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

- La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances  
30 dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes, peu sélectives et particulièrement résistantes, capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en utilisant des composés pyrrolo-azoles comme coupleurs en présence d'une base d'oxydation.

15

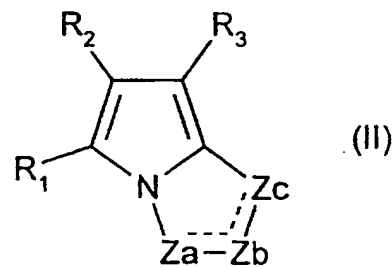
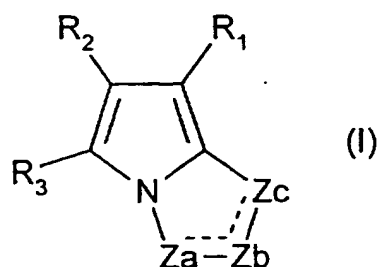
Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

20

- à titre de coupleur, au moins un composé pyrrolo-azole répondant à l'une des formules (I) et (II) suivantes, ou l'un de ses sels d'addition avec un acide :

25



dans lesquelles :

R<sub>i</sub> représente : un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène tel que brome,  
 chlore ou fluor ; un groupe acétylamido ; un radical alcoxy (tel que par  
 5 exemple : méthoxy, éthoxy, propyloxy, benzyloxy, méthoxyéthoxy,  
 phénoxyéthoxy, 2-cyanoéthoxy, phénéthoxy, p-chlorobenzyloxy,  
 méthoxyéthylcarbamoyleméthoxy) ; un radical aryloxy (tel que par exemple :  
 phénoxy, 4-méthoxyphénoxy, 4-nitrophénoxy, 4-cyanophénoxy,  
 4-méthanesulfonamidophénoxy, 4-méthanesulfonylphénoxy,  
 10 3-méthylphénoxy, 1-naphtyloxy) ; un radical acyloxy (tel que par exemple :  
 acétoxy, propanoyloxy, benzoyloxy, 2,4-dichlorobenzoyloxy, éthoxyalkyloxy,  
 pyruviloxy, cinnamoyloxy, myristoyloxy) ; un radical arylthio (tel que par  
 exemple : phénylthio, 4-carboxyphénylthio, 2-éthoxy 5-tert-butylphénylthio,  
 2-carboxyphénylthio, 4-méthanesulfonylphénylthio) ; un radical alkylthio (tel  
 15 que par exemple : méthylthio, éthylthio, propylthio, butylthio,  
 2-cyanoéthylthio, benzythio, phénéthylthio, 2-(diéthylamino)éthylthio,  
 éthoxyéthylthio, phénoxyéthylthio) ; un radical hétéroarylthio (tel que par  
 exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolythio, 2-benzothiazolythio) ; un radical  
 hétéroaryloxy (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolyloxy,  
 20 2-benzothiazolyloxy) ; un radical thiocycano ; un radical N,N-diéthyl  
 thiocarbonylthio ; un radical dodécyl-oxythio carbonylthio ; un radical  
 benzènesulfonamido ; un radical N-éthyltoluène sulfonamido ; un radical  
 pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamido ; un  
 radical p-cyanophényluréido, un radical N,N-diéthyl-sulfamoylamino ; un  
 25 radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical  
 tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy  
 3-hydantoïneyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïneyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo  
 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un alkylamido ; un  
 arylamido ; un radical NR<sup>III</sup>R<sup>IV</sup> avec R<sup>III</sup> et R<sup>IV</sup> représentant, identiques ou  
 30 différents, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un hydroxyalkyle ; un carboxyle ; un radical  
 alcoxy-carboxylique ;

$R_2$  et  $R_3$ , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène (tel que brome, chlore ou fluor) ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_5$ , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou deux radicaux halogène, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acyle, acylamino ; un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_4$  ; un radical alkylthio en  $C_1$ - $C_4$  ; un radical arylthio ; un radical benzylthio, un radical acyle (tel que acétyl ; 3-phényl propanoyle, benzoyle ; 4-dodécyloxybenzoyle) ; un radical acylamino ; un radical acyloxy (tel que acétoxy) ; un radical carbamoyl (tel que carbamoyl ; N-éthylcarbamoyl, N-phénylcarbamoyl, N,N-dibutylcarbamoyl) ; N-(2-dodécyl-oxyéthyl) carbamoyl) ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes halogène, nitro, sulfonyl, alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , trifluoroalkyle en  $C_1$ - $C_3$ , amino, alkylamino ; un radical alcoxy carbonyle (tel que méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, isopropoxycarbonyle, tertibutoxycarbonyle, isobutoxycarbonyle, butylcarbamoyléthoxy-carbonyle, perfluoro-hexyléthoxy-carbonyle ; un radical aryloxycarbonyle (tel que phénoxycarbonyle, 2,5-amyl phénoxycarbonyle) ; un radical cyano ; un radical nitro ; un radical dialkylphosphono (tel que diméthylphosphono) ; un radical diarylphosphono (tel que diphenyl-phosphono) ; un radical dialcoxyphosphoryl (tel que diméthoxyphosphoryl) ; un radical dialkylphosphinyle (tel que diméthylphosphinyle) ; un radical diarylphosphinyle (tel que diphenylphosphinyle) ; un radical alkylsulfinyle (tel que 3-phénoxy-propyl sulfinyle) ; un radical arylsulfinyle (tel que 3-phénoxypropyl sulfinyle) ; un radical arylsulfonyl (tel que le benzènesulfonyl, toluènesulfonyl) ; un radical alkyl-sulfonyl (méthanesulfonyl, octanesulfonyl) ; un radical sulfonyloxy (tel que méthanesulfonyloxy, toluènesulfonyloxy) ; un radical acylthio (tel que acétylthio, benzoylthio) ; un radical sulfamoyl (tel que N-éthylsulfamoyl, N,N-diisopropylsulfamoyl, N,N-diéthylsulfamoyl) ; un radical thiocyanate ; un radical thiocarbonyle (tel que méthylthiocarbonyle, phénylthio carbonyle) ;

$Z_a$ ,  $Z_b$  et  $Z_c$ , représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote ou un atome de carbone portant un radical  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  ou  $R_7$  ;

- 5  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$  , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle (tel que phényle ou naphthyle), éventuellement  
10 substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre (tel que pyridyle, quinolye, pyrrolyle, morpholye, furanyle, tétrahydrofuranyle, pyrazolye, triazolyle, tétrazolyle, thiazolyle, oxazolyle, imidazolyle ou thiadiazolyle), éventuellement substitué par 1 ou 2  
15 radicaux R tels que définis précédemment ;

lorsque  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$  désignent un radical alkyle, un radical aryle ou un l'hétérocycle à 5 ou 6 chaînons (définis ci-dessus), il peut être relié à l'atome  
20 de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas,  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$  deviennent  $XR_4$ ,  $XR_6$  ou  $XR_7$  avec  $X = O$ ,  $NH$ ,  $S$ ) ;

$R_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$  peuvent désigner aussi un atome d'halogène (tel que brome, chlore ou fluor) ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ;  
25 un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy, un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamide ; un radical imide ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxycarbonylamino ; un radical aryloxycarbonylamino ; un radical  
30 alcoxycarbonyle ; un radical aryloxycarbonyle ; un radical carboxyle ;

$R_5$  désigne hydrogène ; halogène ; un radical acyle ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyle ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical cyano ; un radical nitro ; un radical dialkylphosphono ; un radical diarylphosphono ; un radical dialcoxyphospholyle ; un radical dialkylphosphinyle ; un radical diarylphosphinyle ; un radical alkylsufinyle ; un radical arylsufinyle ; un radical alkylsulfonyle ; un radical arylsulfonyle ; un radical sulfonyloxy ; un radical acylthio ; un radical sulfamoyle ; un radical thiocyanate ; un radical thiocarbonyle ; un radical aryloxy halogéné (tel que pentafluorophényloxy) ; un alkylamino halogéné (tel que N,N-di(trifluoro méthylamino) ; un alkylthio halogéné (tel que difluorométhylthio) ; un aryle substitué ou non par des groupes électro-attracteurs (par exemple Cl,  $\text{NO}_2$ , F) ; un hétérocycle (tel que 2-benzoxazole, 2-benzothiazole ; pyrazole, 5-chloro 1-tetrazole, 1-pyrrolyle) ;

15

- et au moins une base d'oxydation.

Parmi les radicaux  $R_1$  des formules (I) et (II), on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par :

20 un atome d'hydrogène ; un alcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un radical acyloxy ; benzyloxy ; alkylthio en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ; phénylthio ; phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamido en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;  
25 phénylamido ; un radical  $\text{NR}^{\text{III}}\text{R}^{\text{IV}}$  avec  $\text{R}^{\text{III}}$  et  $\text{R}^{\text{IV}}$  représentant, identiques ou différents, un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , un hydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ; un carboxyle ; un radical alcoxycarboxylique en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

Parmi les radicaux  $R_1$  des formules (I) et (II) définies ci-dessus, on préfère plus  
30 particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par :



hydrogène ; chlore ou brome ; méthoxy ou éthoxy ; phényloxy ;  
4-méthylphényloxy ; acyloxy ; benzyloxy ; méthylthio ou éthylthio ;  
phénylthio ; 4-méthylphénylthio ; 2-tertio-butylphénylthio ; acétamido ;  
phénylacétamido ; diméthylamino ; diéthylamino ; éthyl-méthylamino ;  
5 (β-hydroxyéthyl)méthylamino.

Et encore plus particulièrement , on préfère les radicaux  $R_1$  choisis dans le  
groupe constitué par : hydrogène ; chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ;  
acyloxy ; acétamido ; diméthylamino.

10

Parmi les radicaux  $R_2$  et  $R_3$  des formules (I) et (II), on préfère les radicaux  
choisis dans le groupe constitué par :

acyle ; acyloxy ; carbamoyle ; alcoxycarbonyle ; aryloxy-carbonyle ; cyano ;  
nitro ; alkylsulfinyle ; arylsulfinyle ; alkylsulfonyle ; arylsulfonyle ; sulfamoyle ;  
15 alkyle halogéné ; alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , hydrogène.

Parmi les radicaux  $R_2$  et  $R_3$  des formules (I) et (II) définies ci-dessus, on préfère  
plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par :

acyle (tel que acétyle, éthylcarbonyle, phénylcarbonyle) ; alcoxycarbonyle (tel  
20 que méthoxy- ou éthoxycarbonyle) ; nitro ; cyano ; arylsulfonyle (tel que  
phénylsulfonyle) ; carbamoyle (tel que carbamoyle, N-éthylcarbamoyle) ; alkyle  
halogéné (tel que trifluorométhyle) ; hydrogène ; alkyle en  $C_1$ - $C_4$  (tel que  
méthyle, éthyle).

25 Et encore plus particulièrement , on préfère les radicaux  $R_2$  choisis dans le  
groupe constitué par : cyano ; hydrogène ; méthyle ; phényle et on préfère les  
radicaux  $R_3$  choisis dans le groupe constitué par : alcoxycarbonyle tel que  
méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle ; aryloxy-carbonyle ; hydrogène ; méthyle ;  
cyano.

30

Parmi les radicaux  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$  des formules (I) et (II), on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par :

un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , linéaire ou ramifié ; aryle tel que phényle ; phényle substitué par un halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe  
5 cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino ; cyano ; nitro ; acylamino ; arylamino ; alkylthio tel que méthylthio, éthylthio ; arylthio tel que phénylthio ; carbamoyle tel que carbamoyle, N-éthylcarbamoyle ; sulfonyle tel que méthylsulfonyle ; alcoxycarbonyle tel que méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle ; aryloxycarbonyle tel que phénoxycarbonyle ; acyle tel que acétyle,  
10 éthylcarbonyle ; hydrogène.

Et encore plus particulièrement , on préfère les radicaux  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$  des formules (I) et (II), choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , linéaire ou ramifié (tel que méthyle, éthyle, isopropyle) ; aryle tel que  
15 phényle ; phényle substitué par un halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino.

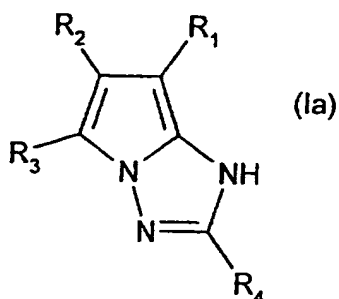
Parmi les radicaux  $R_5$  des formules (I) et (II) définies ci-dessus, on préfère plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par :

20 acyle (tel que acétyle, benzoyle, éthylcarbonyle) ; alcoxycarbonyle (tel que méthoxy- ou éthoxycarbonyle, isopropoxycarbonyle) ; aryloxycarbonyle tel que phénoxycarbonyle ; nitro ; cyano ; arylsulfonyle (tel que phénylsulfonyle) ; alkyle halogéné (tel que trifluorométhyle) ; un hydrogène.

25 Et encore plus particulièrement , on préfère les radicaux  $R_5$  choisis dans le groupe constitué par : cyano ; alcoxycarbonyle (tel que méthoxy- ou éthoxycarbonyle) ; aryloxycarbonyle tel que phénoxycarbonyle ; alkyle halogéné (tel que trifluorométhyle) ; un hydrogène.

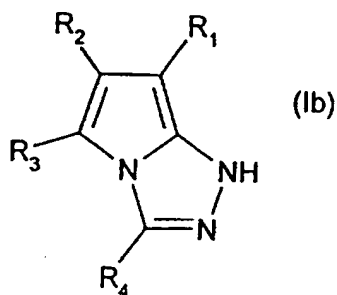
30 Parmi les composés préférentiels de l'invention répondant à la formule (I), on peut citer ceux choisis dans le groupe constitué par :

(i) les pyrrolo-[1,2-b]-1,2,4-triazoles de formule :



5

(ii) les pyrrolo-[2,1-c]-1,2,4-triazoles de formule :



dans lesquelles R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus ;

10

Comme exemples de composés de formule (Ia), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R<sub>1</sub> désigne hydrogène ou chlore ;
- 15 - R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent respectivement : cyano et cyano ; éthyloxy-carbonyl et cyano ; trifluorométhyle et cyano ; phénylsulfonyl et cyano ; trifluorométhyle et éthyloxy-carbonyl ; éthyloxy-carbonyl et éthyloxy-carbonyl ; méthoxy-carbonyl et méthoxy-carbonyl ; hydrogène et hydrogène ou hydrogène et méthyle ;
- 20 - R<sub>4</sub> désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

Parmi les composés de formule (Ia) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 3,4-dicyano-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 3,4-dicyano-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - 5 - le 3,4-dicyano-8-tertbuyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 5-chloro - 3,4-dicyano-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Comme exemples de composés de formule (Ib), on peut citer en particulier  
10 ceux pour lesquels :

- R<sub>1</sub> désigne hydrogène ou chlore ;
- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent simultanément : cyano ou hydrogène ;
- R<sub>4</sub> désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

15 Parmi les composés de formule (Ib) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

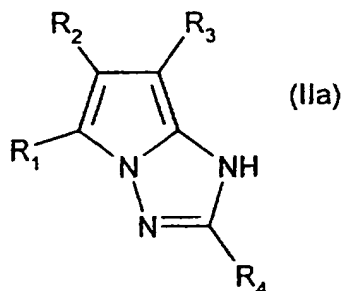
- le 5,6-dicyano-3-méthyl- pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
  - le 7-chloro-5,6-dicyano-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

20

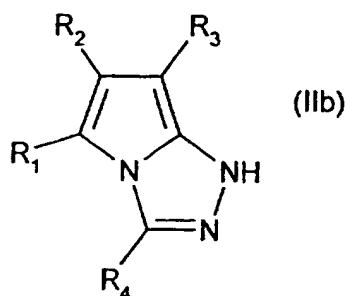
Parmi les composés préférentiels de l'invention répondant à la formule (II), on peut citer ceux choisis dans le groupe constitué par :

a) les pyrrolo-[1,2-b]-1,2,4-triazoles de formule :

25

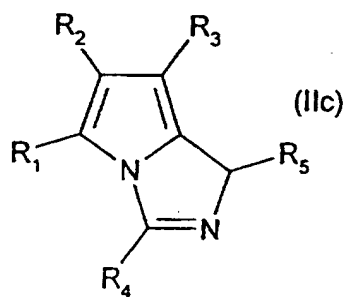


b) les pyrrolo-[2,1-c]-1,2,4-triazoles de formule :

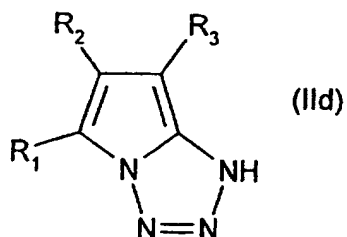


5

c) les pyrrolo-[1,2-c]-imidazoles de formule :

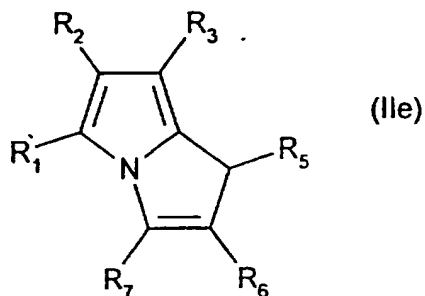


10 d) les pyrrolo-[1,2-e]-tétrazoles de formule :

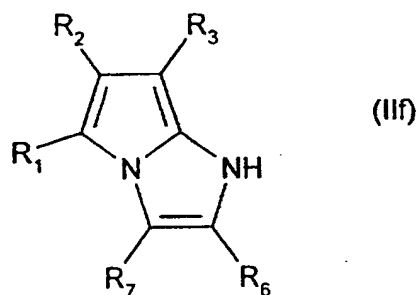


15

e) les pyrrolo-[1, 2-a]-pyrroles de formule :

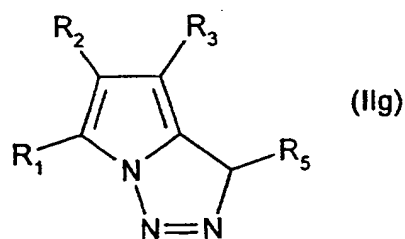


5 f) les pyrrolo-[1, 2-a]-imidazoles de formule :



g) les pyrrolo-[1, 2-c]-1,2,3-triazoles de formule :

10



dans lesquelles  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus.

15

Comme exemples de composés de formule (IIa), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R<sub>1</sub> désigne hydrogène ou chlore ;
- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent respectivement : méthoxycarbonyl et cyano ;  
éthoxycarbonyl et cyano ; cyano et méthoxycarbonyl ou  
éthoxycarbonyl ; cyano et trifluorométhyle ; cyano et phénylsulfonyl ;  
5 méthoxycarbonyl et méthoxycarbonyl ; hydrogène et hydrogène ;  
hydrogène et méthyle ; trifluorométhyle et cyano ou trifluorométhyle et  
méthoxycarbonyl ; carboxy et cyano ; cyano et cyano ; éthoxycarbonyl  
et éthoxycarbonyl ; phényle et cyano ; méthyle et hydrogène ;
- R<sub>4</sub> désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

10

Parmi les composés de formule (IIa) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 5-cyano-4-carboxy-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - 15 - le 4,5-dicyano-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 5-cyano-8-méthyl-4-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 4, 8-diméthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 4,5-di-(éthoxycarbonyl)-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 3-chloro-5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - 20 - le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 5-cyano-4-carboxy-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 4,5-dicyano-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 4,5-di-(éthoxycarbonyl)-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 3-chloro-5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - 25 - le 4-cyano-5-carboxy-8-(2-nitro-5-hydroxyphényle) pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Comme exemples de composés de formule (IIb), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- 30 - R<sub>1</sub> désigne hydrogène ou chlore ;

- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent respectivement : cyano et méthoxycarbonyle ; méthoxycarbonyle et cyano ; méthoxycarbonyle et méthoxycarbonyle ; hydrogène et hydrogène ou hydrogène et méthyle ; cyano et cyano ; éthylloxycarbonyle et éthylloxycarbonyle ; phényle et cyano ; ter-butyle et cyano ;
- R<sub>4</sub> désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

Parmi les composés de formule (IIb) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 6,7-dicyano-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
  - le 5-chloro-6,7-dicyano-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
  - le 6,7-di (éthylloxycarbonyl)-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
  - le 7-cyano-3-méthyl-6-phényl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
  - le 7-cyano-3-méthyl-6-tertbutyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Comme exemples de composés de formule (IIc), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R<sub>1</sub> désigne acétamido, chlore ou hydrogène ;
- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent respectivement : méthoxycarbonyle et cyano ; cyano et cyano ;
- R<sub>4</sub> désigne hydrogène ;
- R<sub>5</sub> désigne cyano.

Parmi les composés de formule (IIc) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 6,8-dicyano-5-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c] imidazole,
  - le 4-chloro-6,8-dicyano-5-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c] imidazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.



Comme exemples de composés de formule (IId), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R<sub>1</sub> désigne hydrogène ou chlore ;
- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent respectivement : cyano et méthoxycarbonyle ; cyano et cyano ; méthoxycarbonyle et cyano ; méthoxycarbonyle et méthoxycarbonyle ; hydrogène et hydrogène ou hydrogène et méthyle.

Parmi les composés de formule (IId) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 6,7-dicyano pyrrolo [1,2-e] tétrazole,
  - le 6-cyano-7-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-e] tétrazole,
  - le 5-chloro-6,7-dicyano pyrrolo [1,2-e] tétrazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Comme exemples de composés de formule (IIe), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R<sub>1</sub> désigne hydrogène ou chlore ;
- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent respectivement : cyano et méthoxycarbonyle ;
- R<sub>5</sub> désigne trifluorométhyle ;
- R<sub>6</sub> désigne phényle ou méthyle ;
- R<sub>7</sub> désigne méthyle.

Comme exemples de composés de formule (IIf), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R<sub>1</sub> désigne hydrogène ou chlore ;
- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> désignent respectivement :  
méthoxycarbonyle / cyano / cyano / phényle ;  
cyano / méthoxycarbonyle / cyano / phényle ;  
cyano / méthoxycarbonyle / méthoxycarbonyle / phényle ;  
hydrogène / hydrogène / hydrogène / hydrogène ;  
hydrogène / hydrogène / méthyle / méthyle.

Parmi les composés de formule (II<sub>f</sub>) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 2,3,7-tricyano-6-méthyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
  - 5 - le 2,3,7-tricyano-6-trifluorométhyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
  - le 2,3,7-tricyano-6-tertbutyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
  - le 2,3,7-tricyano-6-phényl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
  - le 2,3,7-tricyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
  - le 5-chloro-2,3,7-tricyano-6-tertbutyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
  - 10 - le 5-chloro-2,3,7-tricyano-6-phényl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
  - le 7-cyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
  - le 7-cyano-6-phényl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
  - le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Comme exemples de composés de formule (II<sub>g</sub>), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R<sub>1</sub> désigne hydrogène ou chlore ;
- R<sub>2</sub> désigne cyano ;
- 20 - R<sub>3</sub> désigne méthoxycarbonyle ; éthyloxycarbonyle ;
- R<sub>5</sub> désigne cyano.

Parmi les composés de formule (II<sub>g</sub>) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- 25 - le 5,6,8-tricyano pyrrolo [1,2-c]-1,2,3-triazole,
  - le 5,8-dicyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c]-1,2,3-triazole,
  - le 4-chloro-5,8-dicyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c]-1,2,3-triazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Les sels d'addition avec un acide des composés de l'invention peuvent être choisis notamment parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les sulfates, les lactates et les acétates.

- 5 Les composés de la présente invention, leurs intermédiaires de synthèse et leurs procédés de préparation sont décrits dans les brevets et demandes de brevets US 5 256 526, EP-A-557 851, EP-A-578 248, EP-A-518 238, EP-A-456 226, EP-A-488 909, EP-A-488 248, et dans les publications suivantes :

- D.R. Liljegren Ber. 1964, 3436 ;

- 10 - E.J. Browne, J.C.S., 1962, 5149 ;

- P. Magnus, J.A.C.S., 1990, 112, 2465 ;

- P. Magnus, J.A.C.S., 1987, 109, 2711 ;

- Angew. Chem. 1960, 72, 956 ;

- et Rec. Trav. Chim. 1961, 80, 1075.

15

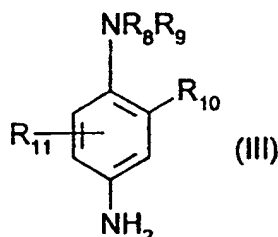
Le ou les composés de formule (I) ou (II) représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et plus particulièrement de 0,005 à 6 % en poids.

- 20 La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la composition tinctoriale selon l'invention n'est pas critique. Cette ou ces bases d'oxydation sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

30



dans laquelle :

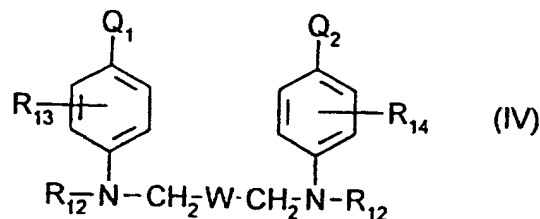
- $R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ ) alkyle( $C_1-C_4$ ),
- $R_9$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ ,
- $R_{10}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ ,
- $R_{11}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

Dans la formule (III) ci-dessus, et lorsque  $R_{10}$  est différent d'un atome d'hydrogène, alors  $R_8$  et  $R_9$  représentent de préférence un atome d'hydrogène et  $R_{10}$  est de préférence identique à  $R_{11}$ , et lorsque  $R_{10}$  représente un atome d'halogène, alors  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$  représentent de préférence un atome d'hydrogène.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylène-diamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, le 4-amino 1-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino benzène, la 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

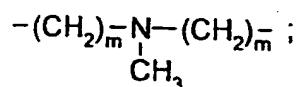
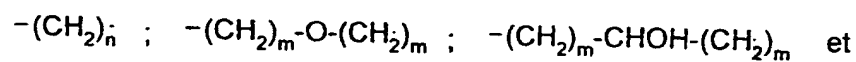
Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

5



dans laquelle :

- Q<sub>1</sub> et Q<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR<sub>15</sub>, dans lequel R<sub>15</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- 10 R<sub>12</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> dont le reste amino peut être substitué,
- R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- 15 W représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :



- dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.
- 20

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formules (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la

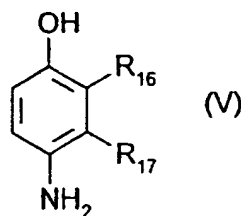
25

N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (IV), le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- 10 Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



- 15 dans laquelle :

R<sub>16</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

- R<sub>17</sub> représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 20 monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),  
 étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>16</sub> ou R<sub>17</sub> représente un atome d'hydrogène.

- 25 Parmi les para-aminophénols de formule (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino

2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer le 2-amino phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les
- 20 composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88- 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-amino-pyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 25 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969 et WO 94/08970 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole et le 1-(4'-chlorobenzyl)-4,5-diaminopyrazole et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

- 5 La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants directs de façon à faire varier ou enrichir en reflets les nuances obtenues avec les bases d'oxydation.
- 10 Les coupleurs additionnels utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les
- 15 dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro

20 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

- 30 Les sels d'addition avec un acide de la ou des bases d'oxydation et/ou des coupleurs additionnels utilisables dans la composition tinctoriale de l'invention



sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

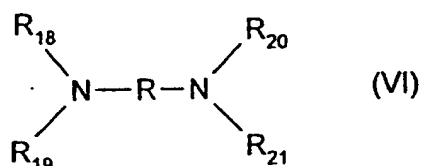
Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et

triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :



- 5 dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- 10 La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs
- 15 mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.
- 20 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les
- 25 adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute

autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet l'utilisation des composés de formule (I) ou  
5 (II) ci-dessus, à titre de coupleur, en association avec au moins une base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres  
10 kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition  
15 tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

20 Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une  
25 quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie  
30 ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut

citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

- 5 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants  
10 habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

- La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture  
15 des cheveux et tels que définis précédemment.

- La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une  
20 teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

- Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la  
25 composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

**EXEMPLES****EXEMPLES 1 ET 2 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN**

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

Exemple	1	2
5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole (coupleur)	0,654	0,654
4-amino 1-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino benzène (base d'oxydation)	0,498	-
4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole (base d'oxydation)	-	0,384
Support de teinture commun	n°1	n°1
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

- 10 NB : le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole a été préparé selon le procédé de préparation décrit dans la demande de brevet EP-A-518 238.

**Support de teinture commun n°1 :**

- 15 - Ethanol 20 g  
 - Ammoniaque à 20% de  $\text{NH}_3$  10 g  
 - Métabisulfite de sodium 0,228 g  
 - Agent séquestrant q.s.
- 20 Au moment de l'emploi, chaque composition tinctoriale des exemples 1 et 2 ci-dessus a été mélangée avec un poids égal d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

Chaque mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage, les mèches ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau 1 ci-dessous :

TABLEAU 1

Exemple	pH du mélange	Nuance obtenue sur cheveux gris naturels à 90% de blancs	Nuance obtenue sur cheveux gris à 90% de blancs permanentés
1	9,9	Vert bouteille	Vert bouteille
2	9,9	Jaune cuivré	Orangé cuivré

10

**EXEMPLES 3 à 6 DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE**

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

15

20

25

Exemple	3	4	5	6
5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole (coupleur)	0,654	0,654	-	-
5-cyano-4-phényl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole (coupleur)	-	-	0,666	-
7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole (coupleur)	-	-	-	0,813
4-amino 1-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino benzène (base d'oxydation)	0,498	0,498	0,498	0,498
Support de teinture commun	n°2	n°2	n°2	n°2
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

NB : Le 5-cyano-4-phényl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole a été préparé selon le procédé décrit dans le brevet US 5 256 526, et le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole a été préparé selon le procédé  
5 décrit dans la demande de brevet EP-A-518 238.

**Support de teinture commun n°2 :**

- Ethanol	20,0 g
10 - Tampon $K_2HPO_4$ / $KH_2PO_4$ (1.5 M / 1 M)	10,0 g
- Métabisulfite de sodium	0,228 g
- Agent séquestrant	q.s.

Au moment de l'emploi, chacune des compositions tinctoriales des exemples 3  
15 et 6 ci-dessus a été mélangée avec un poids égal d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

Au moment de l'emploi, chacune des compositions tinctoriales des exemples 4 et 5 ci-dessus a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse de persulfate d'ammonium à  $6.10^{-3}$  mole %.

- 5 Chaque mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage, les mèches ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau 2 ci-dessous :

10

TABLEAU 2

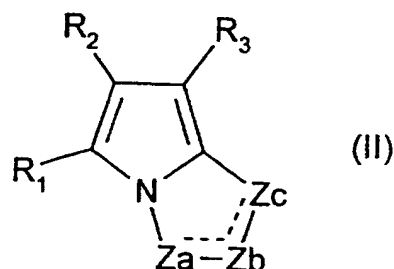
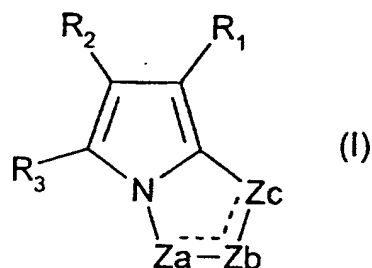
Exemple	pH du mélange	Nuance obtenue sur cheveux gris naturels à 90% de blancs	Nuance obtenue sur cheveux gris à 90% de blancs permanentés
3	6,8	Gris vert-bleu	Gris vert-bleu
4	6,8	Gris bleu-violacé	Gris bleu-violacé
5	6,8	Bleu violacé	Bleu violacé
6	6,8	Gris bleu-vert	Gris bleu-vert



## REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de coupleur, au moins un composé pyrrolo-azole ou l'un de ses sels d'addition avec un acide répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

- $R_1$  représente : un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical acétylamido ; un radical alcoxy ; un radical aryloxy ; un radical acyloxy ; un radical arylthio ; un radical alkylthio ; un radical hétéroarylthio ; un radical hétéroaryloxy ; un radical thiocyno ; un radical N,N-diéthyl thiocarbonylthio ; un radical dodécyloxythio carbonylthio ; un radical benzène-sulfonamido ; un radical N-éthyltoluène sulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluoro-benzamido ; un radical p-cyanophényluréido, un radical N,N-diéthyl-sulfamoylamino ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïneyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïneyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un alkylamido ; un arylamido ; acétylamido ; un radical  $NR^{III}R^{IV}$  avec  $R^{III}$  et  $R^{IV}$  représentant, identiques ou différents, un

alkyle en  $C_1-C_4$ , un hydroxyalkyle ; un carboxyle ; un radical alcoxycarboxylique ;

5  $R_2$  et  $R_3$ , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alkyle en  $C_1-C_5$ , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou deux radicaux halogène, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acyle, acylamino ; un radical alcoxy en  $C_1-C_4$  ; un radical alkylthio en  $C_1-C_4$  ; un radical arylthio ; un radical benzylthio, un radical acyle ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un  
10 radical carbamoyle ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes halogène, nitro, sulfonyle, alcoxy en  $C_1-C_4$ , alkyle en  $C_1-C_4$ , trifluoroalkyle en  $C_1-C_3$ , amino, alkylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxycarbonyle ; un radical cyano ; un radical nitro ; un radical dialkylphosphono ; un radical diarylphosphono ; un radical  
15 dialcoxyphosphoryle ; un radical dialkylphosphinyle ; un radical diarylphosphinyle ; un radical alkylsulfonyle ; un radical arylsulfonyle ; un radical arylsulfonyle ; un radical alkylsulfonyle ; un radical sulfonyloxy ; un radical acylthio ; un radical sulfamoyle ; un radical thiocyanate ; un radical thiocarbonyle ;

20  $Z_a$ ,  $Z_b$  et  $Z_c$ , représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote ou un atome de carbone portant un radical  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  ou  $R_7$  ;

$R_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ;  
25 un radical alkyle en  $C_1-C_{20}$ , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels  
30 que précédemment définis ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au

moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que définis précédemment ;

- 5 lorsque  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$  désignent un radical alkyle, un radical aryle ou un l'hétérocycle à 5 ou 6 chaînons (définis ci-dessus), il peut être relié à l'atome de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas,  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$  deviennent  $XR_4$ ,  $XR_6$  ou  $XR_7$  avec  $X = O, NH, S$ );
- 10  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$  peuvent désigner aussi un atome d'halogène ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy, un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamide ; un radical imide ; un radical uréido ;
- 15 un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxycarbonylamino ; un radical aryloxcarbonylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxcarbonyle ; un radical carboxyle ;
- 20  $R_5$  désigne hydrogène ; halogène ; un radical acyle ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyle ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical cyano ; un radical nitro ; un radical dialkylphosphono ; un radical diarylphosphono ; un radical dialcoxyphospholyle ; un radical dialkylphosphinyle ; un radical diarylphosphinyle ; un radical alkylsulfinyle ; un radical arylsulfinyle ; un radical alkylsulfonyle ; un radical arylsulfonyle ; un radical sulfonyloxy ; un
- 25 radical acylthio ; un radical sulfamoyle ; un radical thiocyanate ; un radical thiocarbonyle ; un radical aryloxy halogéné ; un radical alkylamino halogéné ; un alkylthio halogéné ; un aryle substitué ou non par des groupes électro-attracteurs; un hétérocycle ;
- 30 - et au moins une base d'oxydation.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_1$  des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par :  
un atome d'hydrogène ; un alcoxy en  $C_1-C_4$  ; phénoxy ; phénoxy substitué par  
un atome d'halogène, un alkyle en  $C_1-C_4$ , un carboxyle, un groupe  
5 trifluorométhyle ; un radical acyloxy ; benzyloxy ; alkylthio en  $C_1-C_4$  ;  
phénylthio ; phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en  $C_1-C_4$ ,  
un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamido en  $C_1-C_4$  ;  
phénylamido ; un radical  $NR^III R^IV$  avec  $R^III$  et  $R^IV$  représentant, identiques ou  
différents, un alkyle en  $C_1-C_4$ , un hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un carboxyle ; un  
10 radical alcoxycarboxylique en  $C_1-C_4$ .
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_1$  des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par :  
hydrogène ; chlore ou brome ; méthoxy ou éthoxy ; phényloxy ;  
15 4-méthylphényloxy ; acyloxy ; benzyloxy ; méthylthio ou éthylthio ; phénylthio ;  
4-méthylphénylthio ; 2-tertio-butylphénylthio ; acétamido ; phényla-  
cétamido ; diméthylamino ; diéthylamino ; éthyl-méthylamino ;  
( $\beta$ -hydroxyéthyl)méthylamino.
- 20 4. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_1$  des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par :  
hydrogène ; chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ; acyloxy ; acétamido ;  
diméthylamino.
- 25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée  
par le fait que les radicaux  $R_2$  et  $R_3$  des formules (I) et (II) sont choisis dans le  
groupe constitué par :  
acyle ; acyloxy ; carbamoyle ; alcoxycarbonyle ; aryloxy carbonyle ; cyano ;  
nitro ; alkylsulfinyle ; arylsulfinyle ; alkylsulfonyle ; arylsulfonyle ; sulfamoyle ;  
30 alkyle halogéné ; alkyle en  $C_1-C_4$ , hydrogène.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_2$  et  $R_3$  des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par :

acyle ; alcoxycarbonyle ; nitro ; cyano ; arylsulfonyle ; carbamoyle ; alkyle  
5 halogéné ; hydrogène ; alkyle en  $C_1-C_4$ .

7. Composition selon la revendication 5 ou 6, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_2$  des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par :  
cyano ; hydrogène ; méthyle ; phényle et que les radicaux  $R_3$  des formules (I) et  
10 (II) sont choisis dans le groupe constitué par : alcoxycarbonyle tel que méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle ; aryloxy carbonyle ; hydrogène ; méthyle ; cyano.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée  
15 par le fait que les radicaux  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$  des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par :

un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , linéaire ou ramifié ; aryle ; phényle substitué par un halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino ; cyano ; nitro ; acylamino ; arylamino ;  
20 alkylthio ; arylthio ; carbamoyle ; sulfonyle ; alcoxycarbonyle ; aryloxy carbonyle ; acyle , hydrogène.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$  des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe  
25 constitué par :

hydrogène ; alkyle en  $C_1-C_4$ , linéaire ou ramifié ; aryle ; phényle substitué par un halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino.

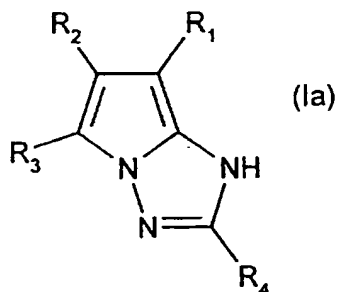
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_5$  des formules (I) et (II) sont choisis dans le groupe constitué par :  
acyle ; alcoxycarbonyle ; aryloxy carbonyle ; nitro ; cyano ; arylsulfonyl ; alkyle  
5 halogéné ; hydrogène.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_5$  sont choisis dans le groupe constitué par : cyano ; alcoxycarbonyle ; aryloxy carbonyle ; alkyle halogéné ;  
10 un hydrogène.

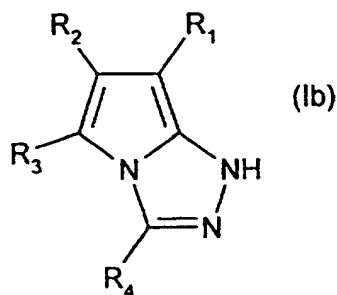
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :

15

(i) les pyrrolo-[1,2-b]-1,2,4-triazoles de formule :



20 (ii) les pyrrolo-[2,1-c]-1,2,4-triazoles de formule :



dans lesquelles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  ont les mêmes significations que celles indiquées dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les  
5 composés de formule (Ia), sont ceux pour lesquels :

- $R_1$  désigne hydrogène ou chlore ;
- $R_2$  et  $R_3$  désignent respectivement : cyano et cyano ; éthoxycarbonyl et cyano ; trifluorométhyle et cyano ; phénylsulfonyl et cyano ; trifluorométhyle et éthyloxycarbonyl ; éthoxycarbonyl et éthoxycarbonyl ;  
10 méthoxycarbonyl et méthoxycarbonyl ; hydrogène et hydrogène ou hydrogène et méthyle ;
- $R_4$  désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

14 Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les  
15 composés de formule (Ib), sont ceux pour lesquels :

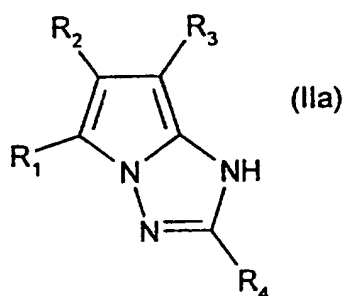
- $R_1$  désigne hydrogène ou chlore ;
- $R_2$  et  $R_3$  désignent simultanément : cyano ou hydrogène ;
- $R_4$  désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

20 15. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis parmi :

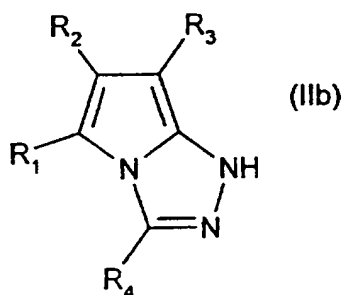
- le 3,4-dicyano-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 3,4-dicyano-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 3,4-dicyano-8-tertbuyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - 25 - le 5-chloro - 3,4-dicyano-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 5,6-dicyano-3-méthyl- pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
  - le 7-chloro-5,6-dicyano-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que les composés de formule (II) sont choisis dans le groupe constitué par :

- 5 a) les pyrrolo-[1,2-b]-1,2,4-triazoles de formule :

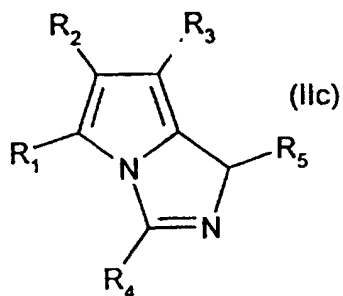


- b) les pyrrolo-[2,1-c]-1,2,4-triazoles de formule :



10

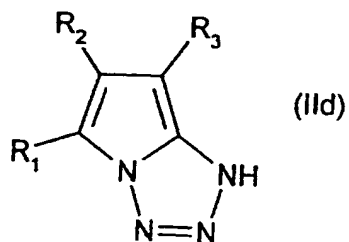
- c) les pyrrolo-[1, 2-c]-imidazoles de formule :



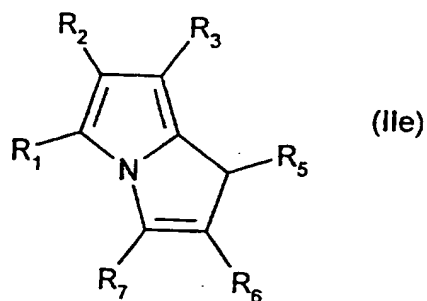
15



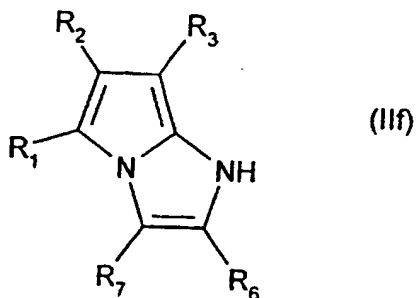
d) les pyrrolo-[1, 2-e]-tétrazoles de formule :



5 e) les pyrrolo-[1, 2-a]-pyrroles de formule :



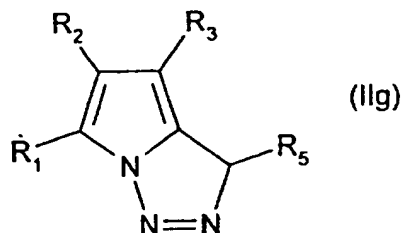
f) les pyrrolo-[1, 2-a]-imidazoles de formule :



10

15

g) les pyrrolo-[1, 2-c]-1,2,3-triazoles de formule :



5 dans lesquelles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  ont les mêmes significations que celles indiquées dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIa), sont ceux pour lesquels :

- 10 -  $R_1$  désigne hydrogène ou chlore ;
- $R_2$  et  $R_3$  désignent respectivement : méthoxycarbonyle et cyano ; éthoxycarbonyle et cyano ; cyano et méthoxycarbonyle ou éthoxycarbonyle ; cyano et trifluorométhyle ; cyano et phénylsulfonyl ; méthoxycarbonyle et méthoxycarbonyle ; hydrogène et hydrogène ;
- 15 hydrogène et méthyle ; trifluorométhyle et cyano ou trifluorométhyle et méthoxycarbonyle ; carboxy et cyano ; cyano et cyano ; éthoxycarbonyl et éthoxycarbonyl ; phényle et cyano ; méthyle et hydrogène ;
- $R_4$  désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

20 18. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIb), sont ceux pour lesquels :

- $R_1$  désigne hydrogène ou chlore ;
- $R_2$  et  $R_3$  désignent respectivement : cyano et méthoxycarbonyl ; méthoxycarbonyl et cyano ; méthoxycarbonyl et méthoxycarbonyl ;
- 25 hydrogène et hydrogène ou hydrogène et méthyle ; cyano et cyano ; éthoxycarbonyl et éthoxycarbonyl ; phényle et cyano ; ter-butyle et cyano ;

- R<sub>4</sub> désigne méthyle, éthyle, isopropyle, phényle ou hydrogène.

19. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIc), sont ceux pour lesquels :

- 5    - R<sub>1</sub> désigne acétamido, hydrogène ou chlore ;  
     - R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent respectivement : méthoxycarbonyl et cyano ; cyano et cyano ;  
     - R<sub>4</sub> désigne hydrogène ;  
     - R<sub>5</sub> désigne cyano.

10

20. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIId), sont ceux pour lesquels :

- R<sub>1</sub> désigne hydrogène ou chlore ;  
     - R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent respectivement : cyano et méthoxycarbonyl ; cyano et  
15    cyano ; méthoxycarbonyl et cyano ; méthoxycarbonyl et méthoxycarbonyl ; hydrogène et hydrogène ; hydrogène et méthyle.

21. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIe), sont ceux pour lesquels :

- 20    - R<sub>1</sub> désigne hydrogène ou chlore ;  
     - R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent respectivement : cyano et méthoxycarbonyl ;  
     - R<sub>5</sub> désigne trifluorométhyle ;  
     - R<sub>6</sub> désigne phényle ou méthyle ;  
     - R<sub>7</sub> désigne méthyle.

25

22. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIIf), sont ceux pour lesquels :

- R<sub>1</sub> désigne hydrogène ou chlore ;  
     - R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> désignent respectivement :  
30    méthoxycarbonyl / cyano / cyano / phényle ;  
     cyano / méthoxycarbonyl / cyano / phényle ;

cyano / méthoxycarbonyle / méthoxycarbonyle/phényle ;  
hydrogène / hydrogène / hydrogène / hydrogène ;  
hydrogène / hydrogène / méthyle / méthyle.

- 5 23. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (IIg), sont ceux pour lesquels :
- R<sub>1</sub> désigne hydrogène ou chlore ;
  - R<sub>2</sub> désigne cyano ;
  - R<sub>3</sub> désigne méthoxycarbonyle ; éthyloxycarbonyle ;
  - 10 - R<sub>5</sub> désigne cyano.

24. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés de formule (II) sont choisis parmi :
- le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - 15 - le 5-cyano-4-carboxy-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 4,5-dicyano-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 5-cyano-8-méthyl-4-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 4, 8-diméthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 4,5-di-(éthylloxycarbonyl)-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - 20 - le 3-chloro-5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 5-cyano-4-carboxy-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 4,5-dicyano-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 4,5-di-(éthylloxycarbonyl)-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - 25 - le 3-chloro-5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 4-cyano-5-carboxy-8-(2-nitro-5-hydroxyphényl) pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 6,7-dicyano-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
  - le 5-chloro-6,7-dicyano-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
  - le 6,7-di (éthylloxycarbonyl)-3-méthyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
  - 30 - le 7-cyano-3-méthyl-6-phényl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,
  - le 7-cyano-3-méthyl-6-tertbutyl pyrrolo [2,1-c]-1,2,4-triazole,

- le 6,8-dicyano-5-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c] imidazole,
- le 4-chloro-6,8-dicyano-5-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c] imidazole,
- le 6,7-dicyano pyrrolo [1,2-e] tétrazole,
- le 6-cyano-7-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-e] tétrazole,
- 5 - le 5-chloro-6,7-dicyano pyrrolo [1,2-e] tétrazole,
- le 2,3,7-tricyano-6méthyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 2,3,7-tricyano-6-trifluorométhyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 2,3,7-tricyano-6-tertbutyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 2,3,7-tricyano-6-phényl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- 10 - le 2,3,7-tricyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 5-chloro-2,3,7-tricyano-6-tertbutyl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 5-chloro-2,3,7-tricyano-6-phényl pyrrolo [1,2-a]- imidazole,
- le 7-cyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- le 7-cyano-6-phényl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- 15 - le 5,6,8-tricyano pyrrolo [1,2-c]-1,2,3-triazole,
- le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- le 5,8-dicyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c]-1,2,3-triazole,
- le 4-chloro-5,8-dicyano-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-c]-1,2,3-triazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

20

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) ou (II), sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les sulfates, les lactates et les
- 25 acétates.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) ou (II) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition
- 30 tinctoriale.

27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) ou (II) représentent de 0,0005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 5 28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les paraaminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
- 15 30. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
- 20 31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) ou (II) et/ou un ou plusieurs colorants directs.
- 25 32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en  $C_1$ - $C_4$ , le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.
34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
35. Utilisation des composés de formule (I) ou (II) ou de leurs sels d'addition avec un acide tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 25, à titre de coupleurs dans des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en association avec au moins une base d'oxydation.
36. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 34, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.
37. Procédé selon la revendication 36, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.
38. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 34 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 97/00517

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 309 652 A (RÜTGERSWERKE) 5 April 1989 see claim 1	1
A	DE 37 31 395 A (RÜTGERSWERKE) 6 April 1989 see claim 1	1
A	DE 40 09 097 A (HENKEL) 26 September 1991 see claims 1,3	1,35
A	EP 0 030 680 A (HENKEL) 24 June 1981 see claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 1997

Date of mailing of the international search report

04.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. No.

PCT/FR 97/00517

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 309652 A	05-04-89	DE 3804221 A	30-03-89
		DE 3865408 A	14-11-91
		JP 1102017 A	19-04-89
		US 4865620 A	12-09-89
DE 3731395 A	06-04-89	NONE	
DE 4009097 A	26-09-91	NONE	
EP 30680 A	24-06-81	DE 2950032 A	02-07-81
		AT 4484 T	15-09-83
		JP 56092814 A	27-07-81
		US 4322212 A	30-03-82

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No  
PCT/FR 97/00517

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6 A61K7/13		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 309 652 A (RÜTGERSWERKE) 5 Avril 1989 voir revendication 1	1
A	DE 37 31 395 A (RÜTGERSWERKE) 6 Avril 1989 voir revendication 1	1
A	DE 40 09 097 A (HENKEL) 26 Septembre 1991 voir revendications 1,3	1,35
A	EP 0 030 680 A (HENKEL) 24 Juin 1981 voir revendication 1	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"A" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">25 Juillet 1997</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">04.08.97</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Voyiazoglou, D</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema Internationale No  
PCT/FR 97/00517

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 309652 A	05-04-89	DE 3804221 A	30-03-89
		DE 3865408 A	14-11-91
		JP 1102017 A	19-04-89
		US 4865620 A	12-09-89
-----			
DE 3731395 A	06-04-89	AUCUN	
-----			
DE 4009097 A	26-09-91	AUCUN	
-----			
EP 30680 A	24-06-81	DE 2950032 A	02-07-81
		AT 4484 T	15-09-83
		JP 56092814 A	27-07-81
		US 4322212 A	30-03-82
-----			